

6/9/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

013140486

WPI Acc No: 2000-312358/ 200027

XRAM Acc No: C00-094276

XRPX Acc No: N00-234743

Inkjet recording method, involves applying solution containing dissociation property polyvalent metal salt on recording paper followed by printing using recording liquid containing water soluble resin and pigment

Patent Assignee: SAKATA INKS CO LTD (SAKA-N)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 2000094825	A	20000404	JP 98268718	A	19980922	200027 B

Priority Applications (No Type Date): JP 98268718 A 19980922

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 2000094825	A	9	B41M-005/00	

Abstract (Basic): JP 2000094825 A

NOVELTY - A solution containing a dissociation property polyvalent metal salt, is applied on a recording paper such that 0.1-2 g/m² of metal salt is present in the paper. The acid value of the solution is 30-300 mgKOH/g. A recording liquid having surface tension of 30-45 mN/m containing water soluble resin and pigment, is dissolved in the presence of a basic compound and printing is performed using the liquid.

USE - For high-speed printing.

ADVANTAGE - High speed printing is performed efficiently.

Durability of the printing matter is enhanced. There is no bleeding at high concentration of ink.

pp; 9 DwgNo 0/0

Technology Focus:

TECHNOLOGY FOCUS - INORGANIC CHEMISTRY - Preferred Method: The metal salt is calcium formate which has a solubility of 0.01 mol/l or more. pH and viscosity of the recording liquid is 6.8-10 and 1-20 mPa.s, respectively. The acrylic type water soluble resin present in the recording liquid, has an intramolecular acid radical which is a carboxy group, sulfonic acid group and/or phosphoric acid group. The resin has a weight average molecular weight of 1000-20000 and contains 8-20C long chain alkyl group.

Title Terms: RECORD; METHOD; APPLY; SOLUTION; CONTAIN; DISSOCIATE; PROPERTIES; POLYVALENT; METAL; SALT; RECORD; PAPER; FOLLOW; PRINT; RECORD ; LIQUID; CONTAIN; WATER; SOLUBLE; RESIN; PIGMENT

Derwent Class: A14; A97; G05; P75

International Patent Class (Main): B41M-005/00

International Patent Class (Additional): B41J-002/01; B41J-002/205; C09D-011/00

File Segment: CPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A12-W07D; A12-W07F; G02-A04A; G05-F03

Polymer Indexing (PS):

<01>

001 018; D60 F35-R F62 P- 5A O- 6A; P0088-R; S9999 S1616 S1605

002 018; ND01; Q9999 Q8797 Q8775; Q9999 Q8786 Q8775; B9999 B3678 B3554;
B9999 B4751 B4740; B9999 B5390 B5276; B9999 B5094 B4977 B4740;
B9999 B3521-R B3510 B3372

003 018; D01 D61-R F36 F35 Ca 2A; A999 A793; B9999 B3510-R B3372

004 018; A999 A102 A077; A999 A099 A077

Derwent Registry Numbers: 1512-U; 1711-U

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-94825

(P2000-94825A)

(43)公開日 平成12年4月4日(2000.4.4)

(51)IntCl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
B 4 1 M	5/00	B 4 1 M 5/00	A 2 C 0 5 6
B 4 1 J	2/01	C 0 9 D 11/00	2 C 0 5 7
	2/205	B 4 1 J 3/04	1 0 1 Z 2 H 0 8 6
// C 0 9 D	11/00		1 0 1 Y 4 J 0 3 9
			1 0 3 X
審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 9 頁)			

(21)出願番号 特願平10-268718

(22)出願日 平成10年9月22日(1998.9.22)

(71)出願人 000105947

サカタインクス株式会社

大阪府大阪市西区江戸堀1丁目23番37号

(72)発明者 前田 高志

大阪市西区江戸堀一丁目23番37号 サカタ
インクス株式会社内

(72)発明者 加野 仁紀

大阪市西区江戸堀一丁目23番37号 サカタ
インクス株式会社内

(74)代理人 100065226

弁理士 朝日奈 宗太 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 インクジェット記録方法

(57)【要約】

【課題】 普通紙であっても高速印字が可能で、くすみやにじみのない高い印字品位が得られ、更に耐水性などに優れるインクジェット記録方法を提供する。

【解決手段】 解離性多価金属塩を含有する溶液を、解離性多価金属塩の塗布量が0.1～2.0g/m²となる範囲で塗布した普通紙を記録紙として使用し、30～300mgKOH/gの酸価を有し、塩基性化合物の存在下で水中に溶解させた水溶性樹脂と顔料を含有する、表面張力30～45mN/mのインクジェット記録液を印字することを特徴とするインクジェット記録方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 解離性多価金属塩を含有する溶液を、解離性多価金属塩の塗布量が $0.1 \sim 2.0 \text{ g/m}^2$ となる範囲で塗布した普通紙を記録紙として使用し、 $30 \sim 300 \text{ mgKOH/g}$ の酸価を有し、塩基性化合物の存在下で水中に溶解させた水溶性樹脂と顔料を含有する、表面張力 $30 \sim 45 \text{ mN/m}$ のインクジェット記録液を印字することを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項2】 前記解離性多価金属塩として、雰囲気温度下の水に対して、 0.01 モル/リットル以上の溶解度を有する多価金属塩を用いる請求項1記載のインクジェット記録方法。

【請求項3】 前記解離性多価金属塩として、ギ酸カルシウムを用いる請求項1または2記載のインクジェット記録方法。

【請求項4】 前記インクジェット記録液として、粘度 $1.0 \sim 10.0 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、 $\text{pH} 6.8 \sim 10.0$ のインクジェット記録液を用いる請求項1～3のいずれかに記載のインクジェット記録方法。

【請求項5】 前記インクジェット記録液の水溶性樹脂として、分子内にカルボキシル基、スルホン酸基および燐酸基の群から選択される酸基を、少なくとも1種以上有する水溶性樹脂を用いる請求項1～4のいずれかに記載のインクジェット記録方法。

【請求項6】 前記インクジェット記録液の水溶性樹脂として、分子内に炭素数が $8 \sim 20$ の長鎖アルキル基を有する、重量平均分子量 $1,000 \sim 20,000$ のアクリル系水溶性樹脂を用いる請求項1～5のいずれかに記載のインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、インクジェット記録方法に関し、より詳しくはインクジェット記録液の浸透性の高い普通紙を用いて、高速で高品位の文字や画像の印字を可能にするインクジェット記録方法に関する。

【0002】

【従来の技術】カラー画像データを被記録媒体に出力する手段として、インクジェット記録方式によるプリンターの需要の伸びはめざましく、パーソナルユースはもとより、産業用途でも急速に普及してきている。

【0003】元来、インクジェット記録方式は、印字速度あるいは印字品位という面では静電画像記録方式に一步譲るものの、装置自体のコストや運転コスト等の面で非常に大きなメリットを有している。さらに、技術の進歩によって高速化および高精細化が可能となり、印字に要する時間や品位がともに飛躍的に改善されたことが、現在の普及率の急増につながっている。

【0004】インクジェット記録方式で高い印字品位を維持するには、紙表面に先に着弾したインクジェット記録液の液滴が、次の液滴が着弾した時に、少なくとも

じみ出ない程度に乾燥していることが必要である。従って、印字の高速化のためには、液滴が紙表面に着弾すると瞬時に乾燥しなくてはならない。

【0005】本発明で対象とする水性のインクジェット記録液の分野においては、蒸発乾燥では間に合わないため、系の表面張力を極力低くして、液滴から溶媒成分を紙中に浸透させて乾燥させる、いわゆる浸透乾燥法が利用されることになる。

【0006】現在、市販されているインクジェット記録液は、ほとんどが染料を着色剤としたタイプであるが、染料の紙表面への吸着、染着といった現象により、紙中に溶媒成分を浸透させても、高い印字濃度と高彩度が維持できる事が知られており、積極的に浸透乾燥を利用して、印字速度の高速化を実現してきた。

【0007】しかしながら、耐光性の不良により長期間の保存ができず、汗などに対して耐水性が低いといった、染料の根本的な欠点が指摘されるにつれて、インクジェット記録液の顔料タイプへの移行が望まれている。

【0008】顔料系のインクジェット記録液でも、水性タイプで高速化するためには、やはり浸透乾燥を利用せざるをえないが、顔料系では表面張力が低くなるにつれて、溶媒の浸透と共に顔料が粒子のままで紙中に広く拡散してしまい、十分な印字濃度や彩度が得られず、さらにじみ易いという問題がある。

【0009】従って、黒色の記録液のみは顔料系に移行しつつあるが、表面張力を高くして紙中への顔料の拡散を押さえ、他の色の記録液は染料系のままとして高速性と印字品位を両立しているというのが現状である。

【0010】この様に、顔料タイプのインクジェット記録液を利用して、高速化と高品位化を達成するには、記録液のみの改良では困難であるため、近年では記録紙の方面からも種々の改善方法が試みられている。

【0011】例えば、光沢紙や塗工紙などといった紙面に塗工層を有するインクジェット記録専用紙では、記録液の吸収性を高めながらも拡散を押さえる機能を塗工層に持たせて、表面張力の低い顔料系の記録液でも、高速化と高濃度・高精細化を両立する方法が多く開発されている。

【0012】しかし、これらの専用紙では非常にコストが高くなり、インクジェット記録方式の持つ本来のメリットを阻害するものとなる。

【0013】そこで、最近では、普通紙への印字品位を向上させる技術についての出願も数多くなされており、例えば、酸析や塩析を利用する方法として特開平6-92009号公報、特開平6-99576号公報等、高分子量カチオン化合物を利用する方法として特開平8-216498号公報等、ポリアミンを利用する方法として特開平8-20161号公報等があり、これらによりインクジェット記録液の定着成分を紙のごく表面で凝集させて、くすみやにじみの発生する前に定着させる方法が

知られている。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、酸析を利用する方法では、酸成分が残留すると印字物の耐候性が低下するといった問題を有し、また、塩析、高分子量カチオン、ポリアミンなどを用いる方法では、にじみなどを十分に押さえることができず、更なる印字品位の改良が望まれている。

【0015】さらに、普通紙では固着用樹脂を含む流動成分が浸透・拡散しやすく、耐水性や耐摩擦性などが低下するといった問題もある。

【0016】そこで本発明の目的とするところは、普通紙であっても高速印字が可能で、くすみやにじみのない高い印字品位が得られ、更に耐水性などに優れたインクジェット記録方法を提供することである。

【0017】

【課題を解決するための手段】すなわち請求項1に係る発明は、解離性多価金属塩を含有する溶液を、解離性多価金属塩の塗布量が $0.1 \sim 2.0 \text{ g/m}^2$ となる範囲で塗布した普通紙を記録紙として使用し、 $30 \sim 300 \text{ mgKOH/g}$ の酸価を有し、塩基性化合物の存在下で水中に溶解させた水溶性樹脂と顔料を含有する、表面張力 $30 \sim 45 \text{ mN/m}$ のインクジェット記録液を印字することとを特徴とするインクジェット記録方法に関する。

【0018】請求項2に係る発明は、前記解離性多価金属塩として、雰囲気温度下の水に対して、 0.01 モル/リットル以上の溶解度を有する多価金属塩を用いる請求項1記載のインクジェット記録方法に関する。

【0019】請求項3に係る発明は、前記解離性多価金属塩として、ギ酸カルシウムを用いる請求項1または2記載のインクジェット記録方法に関する。

【0020】請求項4に係る発明は、前記インクジェット記録液として、粘度 $1.0 \sim 10.0 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、 $\text{pH} 6.8 \sim 10.0$ のインクジェット記録液を用いる請求項1～3のいずれかに記載のインクジェット記録方法に関する。

【0021】請求項5に係る発明は、前記インクジェット記録液の水溶性樹脂として、分子内にカルボキシル基、スルホン酸基および燐酸基の群から選択される酸基を、少なくとも1種以上有する水溶性樹脂を用いる請求項1～4のいずれかに記載のインクジェット記録方法に関する。

【0022】請求項6に係る発明は、前記インクジェット記録液の水溶性樹脂として、分子内に炭素数が $8 \sim 20$ の長鎖アルキル基を有する、重量平均分子量 $1,000 \sim 20,000$ のアクリル系水溶性樹脂を用いる請求項1～5のいずれかに記載のインクジェット記録方法に関する。

【0023】

【発明の実施の形態】本発明は、インクジェット記録方

法において記録紙として普通紙を用いても、高濃度でくすみやにじみがないばかりではなく、さらに耐水性の優れた印字物を得ることを目的とするものである。

【0024】そのためには、インクジェット記録液が紙の表面に付着した時に、瞬時に定着成分が凝集・析出することはもとより、水に対して不溶化することが必要となる。

【0025】従来より、紙中に酸や一価の金属カチオン成分を含浸させて、インクジェット記録液の定着成分を析出させる方法は多く知られているが、その原理は、酸や金属カチオン成分のインクジェット記録液中への溶出により、記録液の定着成分の溶解性が低下して析出する、いわゆる酸析や塩析の現象を利用したものである。

【0026】しかし、記録紙として普通紙を利用した場合、溶媒成分の紙中への浸透は非常に速く、塩析や酸析では顔料を紙表面で定着させるだけの速度で定着成分を析出させることはできないものである。

【0027】本発明は、普通紙に解離性の多価金属塩を予め含浸させておき、インクジェット記録液の定着成分として使用する水溶性樹脂を架橋させることにより、酸析や塩析よりも極めて早い凝集・析出を記録液にもたせるとともに、高い耐水性を印刷物にもたせ、普通紙での優れた印字適性を得るものである。

【0028】以下、本発明を詳細に説明する。

【0029】まず、本発明で利用できる解離性多価金属塩としては、カルシウム、バリウム等のアルカリ土類金属やマグネシウム、亜鉛、錫、マンガン等の他の多価金属の塩化物、硫酸塩、硝酸塩、ギ酸塩、酢酸塩等が使用でき、具体的には、酢酸カルシウム、塩化カルシウム、硝酸カルシウム、ギ酸カルシウム、塩化バリウム、ギ酸バリウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム、硝酸マグネシウム、ギ酸マグネシウム、塩化亜鉛、硫酸亜鉛、硝酸亜鉛、ギ酸亜鉛、塩化錫、硝酸錫、塩化マンガン、硫酸マンガン、硝酸マンガン、ギ酸マンガン等が例示でき、これらは単独または2種以上併用して利用できる。

【0030】これら解離性多価金属塩のうちでも、好ましくは雰囲気温度下の水に対して、 0.01 モル/リットル以上の溶解度を有するものであり、この点からは強酸・強塩基からなる多価金属塩が好ましい。一方、インクジェット記録液中に含まれる水溶性樹脂の酸基と、解離した多価金属カチオンが反応して架橋するためには、多価金属塩の対イオンがあまり強酸でない方が望ましい。したがって、溶解度と反応性のバランスにおいて、特にギ酸カルシウムが好ましい。

【0031】以上の多価金属塩を水に溶解させて得た塗工液を、インクジェット記録液が印字される前に、予め普通紙に塗工もしくは印刷して、紙中に多価金属塩を含浸させる。

【0032】なお、インクジェット記録液を紙の表面で

直ちに定着させるためには、紙のより表面に近い部位で多価金属塩が多く存在すると効果的である。そのためには、塗工液を速乾性あるいは高粘度として、浸透性を極力低下させて利用するのが好ましく、メタノール、エタノール、アセトン、酢酸メチルなどの高揮発性を有する水混和性有機溶剤を利用して乾燥性を上げる方法、ポリビニルアルコール樹脂、セルロース樹脂、ポリビニルピロリドン樹脂等の水溶性樹脂や、多価金属塩を含有させても分散安定性を維持しうる水性樹脂エマルジョンを利用して系の粘度を上げる方法が利用できる。

【0033】次に、本発明で使用するインクジェット記録液は、顔料と、分子内に酸基を有し、塩基性化合物の存在下で水中に溶解させた水溶性樹脂とを含有するものである。

【0034】まず、顔料としては、通常、水性媒体中に分散可能な公知の無機及び有機顔料が使用でき、特に表面処理により水性媒体に濡れやすいものが好ましい。

【0035】具体的には、無機顔料として、酸化チタン、ベンガラ、アンチモンレッド、カドミウムレッド、カドミウムイエロー、コバルトブルー、紺青、群青、カーボンブラック、黒鉛等、有機顔料として、溶性アゾ顔料、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、銅フタロシアニン顔料、縮合多環顔料等を挙げることができる。

【0036】なお、顔料の使用量としては、インクジェット記録液中で1～30重量%程度、好ましくは2～10重量%であり、使用量が少なくなると色濃度が低下し、一方、多くなると記録液粘度や流動性の面から使用が困難となる。

【0037】次にインクジェット記録液で固着成分として使用される、分子内に酸基を有する水溶性樹脂としては、カルボキシル基、スルホン基、燐酸基などの酸基を有し、アクリル系単量体を必須成分として使用する公知のアクリル系樹脂、スチレン系単量体とマレイン酸系単量体を必須成分として使用する公知のスチレン・マレイン酸系樹脂等の共重合体樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂等を挙げることができ、塩基性化合物の存在下で水中に溶解可能な水溶性樹脂である。

【0038】具体的には、カルボキシル基含有共重合体として、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等の不飽和モノカルボン酸化合物、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和ジカルボン酸化合物およびそのハーフエステルを利用し、スルホン基含有共重合体として、2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸、2-メタクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸、スチレンスルホン酸等を利用し、燐酸基含有共重合体として、アシッドホスホニル(メタ)アクリレート、アシッドホスホニルエチル(メタ)アクリレート等を利用し、他の単量体として、エチレン、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシ

アルキルエステル、(メタ)アクリルアミド、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等と共重合して得られる共重合体樹脂を挙げることができる。前記他の単量体としては、顔料の分散性の点から、炭素数が8～20の長鎖アルキル基を有する単量体、特に(メタ)アクリル酸アルキルエステルが好ましく、たとえばステアрил(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、パルミチル(メタ)アクリレートなどがあげられる。

【0039】なお、特に良好な顔料分散性を有する共重合体樹脂は、炭素数が8～20の長鎖アルキル基を有する単量体を、10～30重量%程度利用して得られる共重合体であり、なかでもアクリル系共重合樹脂が好ましい。

【0040】次に、酸基を有するポリエステル樹脂としては、多価カルボン酸類と多価アルコール類をカルボキシル基の過剰の条件下で反応させて得られる、カルボキシル基含有ポリエステル樹脂を挙げることができる。

【0041】具体的には、多価カルボン酸類として、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、ジフェン酸等の芳香族ジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸等の不飽和脂肪族及び脂環族ジカルボン酸等が例示できる。

【0042】一方、多価アルコール類としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ポリエチレングリコール等の脂肪族ジオール類、トリメチロールエタン、グリセリン、ペンタエリスリトール等の三価以上の脂肪族多価アルコール類、1,4-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、スピログリコール、水素化ビスフェノールA、トリシクロデカン、トリシクロデカンジメタノール等の脂環族ジオール類、バラキシレングリコール、メタキシレングリコール、オルトキシレングリコール、1,4-フェニレングリコール等の芳香族ジオール類などが例示できる。

【0043】上記成分のうちで、ジカルボン酸類とジオール類とを、まずは水酸基過剰で反応させた後、分子末端にトリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸等の3価以上の多価カルボン酸を反応させることにより、適度の酸価を有するポリエステル樹脂を得ることができる。

【0044】また、燐酸基含有ポリエステル樹脂としては、前記の多価アルコール化合物と多価カルボン酸化合物の反応過程において、燐酸、ピロ燐酸、ポリ燐酸、亜燐酸の少なくとも1種を併用することによって得ることができる。

【0045】さらにスルホン基含有ポリエステル樹脂としては、スルホテレフタル酸、5-スルホイソフタル酸、4-スルホフタル酸、4-スルホナフタレン-2,7-ジカルボン酸、5-[4-スルホフェノキシ]イソフタル酸等のスルホン基含有ジカルボン酸またはその金属塩、アンモニウム塩と、多価アルコール類とを用いて得られる、スルホン基含有ポリエステル樹脂を挙げることができる。

【0046】次に、酸基を有するポリウレタン樹脂としては、有機ジイソシアネート化合物と高分子ジオール化合物を反応させてウレタンプレポリマーを合成し、ついで鎖伸長剤、反応停止剤を反応させて得られるポリウレタン樹脂であって、高分子ジオール化合物、鎖伸長剤等にカルボキシル基を有する化合物を利用するカルボキシル基含有ポリウレタン樹脂、高分子ジオール化合物等にスルホン基を有する化合物を利用するスルホン基含有ポリウレタン樹脂を挙げることができる。

【0047】ここで、インクジェット記録液の固着成分として用いられるポリウレタン樹脂の有機ジイソシアネート化合物としては、イソホロンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネートが有用である。

【0048】また、カルボキシル基含有高分子ジオール化合物としては、ジメチロールプロピオン酸のエチレンオキサイド付加物、ポリエチレングリコールと無水ピロメリット酸との反応物等、カルボキシル基含有鎖伸長剤としては、ジメチロールプロピオン酸のようなカルボキシル基含有ジオール化合物が有用である。

【0049】さらに、高分子ジオール成分として、前記スルホン基含有ジカルボン酸化合物等とジオール化合物を反応させたスルホン基含有ポリエステルジオールを用いることにより、スルホン基含有ポリウレタン樹脂を得ることができる。

【0050】これらの水溶性樹脂の酸価は、水中での溶解性を良好にするために、30mgKOH/g以上、好ましくは50mgKOH/g以上、より好ましくは100mgKOH/g以上であり、また、印字物の乾燥性および耐水性を良好にするために、300mgKOH/g以下、好ましくは250mgKOH/g以下である。

【0051】さらに、これら分子内に酸基を有する水溶性樹脂の重量平均分子量は、好ましくは1,000~20,000、より好ましくは3,000~17,000である。前記水溶性樹脂の重量平均分子量が1,000より低くなると、水溶性樹脂のみで顔料を微細に分散させる効果が低下し、一方20,000より高くなると長時間にわたって粘度を安定に保つことが困難となる。

【0052】前記水溶性樹脂の中でも、特に、分子内に炭素数が8~20の長鎖アルキル基を有する、重量平均分子量1,000~20,000のアクリル系水溶性樹脂が好ましい。

【0053】本発明は、以上の酸基を有する水溶性樹脂

を水中に溶解させて、水溶性樹脂ワニスとして使用することが、そのために利用可能な塩基性化合物としては、水酸化アンモニウム等の無機塩基性化合物、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチル-2-ピロリドン等の有機塩基性化合物を挙げることができる。

【0054】これら塩基性化合物の使用量は、水溶性樹脂の良好な溶解性と乾燥性を維持しうる範囲であればよいが、特に共重合体を中和するのに必要な量に対して80~120モル%程度が適量である。

【0055】また、インクジェット記録液に好適に利用される成分として有機溶剤があり、メタノール、エタノール、プロパノール等の低級アルコール類、(ポリ)エチレングリコール、(ポリ)プロピレングリコール等の(ポリ)アルキレングリコールとそのアルキルエーテル類等の水混和性溶剤を挙げることができる。特により少量で系の表面張力を低下させる事のできる有機溶剤として、(ポリ)アルキレングリコールのモノアルキルエーテルが好ましい。

【0056】さらにインクジェット記録液として、界面活性剤、顔料分散剤、粘度調整剤、消泡剤等の各種添加剤を添加することは任意である。

【0057】以上の成分を用いてインクジェット記録液を製造する方法としては、まず、顔料、前記の酸基を有する樹脂を塩基性化合物の水溶液に溶解させた水溶性樹脂ワニス、水性媒体、必要に応じて、界面活性剤、顔料分散剤、粘度調整剤、消泡剤等を混合した後、各種練肉機、例えば、ビーズミル、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、アジテータ、ヘンシェルミキサー、コロイドミル、超音波ホモジナイザー、超高压ホモジナイザー等を利用して練肉し、さらに、残りの材料を添加混合する方法が利用できる。

【0058】なお、本発明において利用されるインクジェット記録液における前記水溶性樹脂の含有量は0.1~10重量%が好ましい。水溶性樹脂の含有量が前記範囲より少ないと、紙の表面での顔料の定着性が劣る傾向にあり、一方前記範囲より多いと粘度が高くなりすぎて吐出応答性が劣る傾向にある。

【0059】また本発明において利用されるインクジェット記録液の表面張力は、紙中への浸透性を上げて乾燥性を高めるために、有機溶剤、界面活性剤を積極的に利用して、30~45mN/mに設定する。インクジェット記録液の表面張力が上記の範囲より低くなると、印字画像は低濃度でにじみが発生しやすくなり、一方高くなると乾燥が遅くなり、印字速度が低下する。

【0060】また、本発明において利用されるインクジェット記録液の粘度としては、使用時の環境温度において1.0~10.0mPa・sが好適であり、粘度がこの範囲にあると、高速でにじみの少ない印字画像を得ることができる。

【0061】さらに、本発明において利用されるインクジェット記録液のpHとしては6.8~10.0が好適であり、pHがこの範囲にあると、良好な保存安定性と印字速度が得られる。

【0062】次に、前記解離性多価金属塩を含有させた普通紙と前記インクジェット記録液を用いたインクジェット記録方法について説明する。

【0063】まず、本発明で対象とする普通紙とは、コピー用紙、ボンド紙等の、紙表面の平滑性や光沢などを改善するための特段の塗工剤が塗工されていない記録用紙であり、前記の解離性多価金属塩溶液を含浸させる方法としては、エアナイフコート、ロールコート、スプレーコート等の各種コート手段、フレキソ方式、グラビア方式、インクジェット方式等の各種印刷手段が利用できる。

【0064】さらに、解離性多価金属塩の含浸量は、後から印字されるインクジェット記録液中に含まれている、酸基を有するアクリル系樹脂の酸基との架橋により、樹脂を析出させる量より過剰であればよいが、記録液として良好な乾燥性を得るためには0.1g/m²以上を必要とする。なお、記録紙や金属塩の種類にもよるが、解離性多価金属塩の含浸量の上限としては2.0g/m²程度で効果が頭打ちになり、それ以上の含浸は経済的にみて有効でない。

【0065】また、インクジェット記録方式としては、記録信号によってピエゾ振動子を振動させることによって液滴を噴射させる装置、また、記録ヘッドの室内の記録液に記録信号に対応した熱エネルギーを与え、そのエネルギーにより液滴を発生させる装置などが挙げられる。

【0066】以上の方法により、インクジェット記録方式の記録紙として普通紙を用いて高速で印字しても、印字品質が良好である上に、耐水性についても優れた効果が得られる。

【0067】

【実施例】以下、実施例でもって本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0068】なお、特に断りのない限り、本実施例において「部」および「%」は「重量部」および「重量%」を表す。

【0069】＜水溶性樹脂ワニスの製造＞

水溶性樹脂ワニスA

攪拌機、冷却管、窒素ガス導入管を備えた四つ口フラスコに、酢酸ブチル350部を仕込んで105℃に加熱し、窒素ガスを導入しながら、メタクリル酸31部、メチルメタクリレート129部、ステアリルメタクリレート40部、および開始剤として過酸化ベンゾイル5部の混合物を2時間かけて滴下し、更に同温度に保ちながら2時間共重合させた後、酢酸ブチルを留去して、重量平

均分子量11,000、酸価100mgKOH/gのアクリル共重合体樹脂を得た。

【0070】このアクリル共重合体樹脂30部を、共重合体の中和量の100%に相当するアンモニアを溶解させたアンモニア水溶液70部に加熱溶解させて、樹脂固形分30%の水溶性樹脂ワニスAを調製した。

【0071】水溶性樹脂ワニスB

攪拌機、冷却管、窒素ガス導入管を備えた四つ口フラスコに、N-メチル-2-ピロリドン230部を仕込んで100℃に加熱し、窒素ガスを導入しながら、メチルメタクリレート82部、ステアリルメタクリレート30部、下記に示すATBSの38部、開始剤としてメチルパーオキシ2-エチルヘキサノエートの50重量%トルエン溶液(化薬アクゾ(株)製カヤエステルO-50TL)の11部およびN-メチル-2-ピロリドン120部の混合物を1.5時間かけて滴下し、更に同温度に保ちながら1時間共重合させて、重量平均分子量8,000、酸価103mgKOH/gのアクリル共重合体樹脂のN-メチル-2-ピロリドン溶液(固形分30%)を得た。

【0072】

ATBS $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$

水溶性樹脂ワニスC

攪拌機、冷却管、窒素ガス導入管を備えた四つ口フラスコに、酢酸ブチル350部を仕込んで105℃に加熱し、窒素ガスを導入しながら、アシッドホスホンルメタクリレート20部、メチルメタクリレート120部、ブチルアクリレート60部、および開始剤として過酸化ベンゾイル5部の混合物を2時間かけて滴下し、更に同温度に保ちながら2時間共重合させた後、酢酸ブチルを留去して、重量平均分子量12,000、酸価165mgKOH/gのアクリル共重合体樹脂を得た。

【0073】このアクリル共重合体樹脂30部を、共重合体の中和量の100%に相当するアンモニアを溶解させたアンモニア水溶液70部に加熱溶解させて、樹脂固形分30%の水溶性樹脂ワニスCを調製した。

【0074】水溶性樹脂ワニスD

脱水管、温度計、窒素ガス導入管および攪拌装置を備えた四つ口フラスコに、トリメチロールプロパン10部、ヘキサジオール40部、ネオペンチルグリコール36部、イソフタル酸31部、アジピン酸27部およびジブチル錫ジオキサイド0.3部を仕込み、脱水しながら5時間かけて220℃まで昇温し、同温度にて脱水縮合反応を行った。その後、冷却して無水トリメリット酸20部を加え、160℃に加熱して酸価が45mgKOH/gになるまで反応させて、樹脂酸価45mgKOH/g、重量平均分子量3,000のポリエステル樹脂を得た。

【0075】このポリエステル樹脂30部を、中和量の100%に相当する量のトリエチルアミンを溶解させたアミン水溶液70部に溶解させて、樹脂固形分30%の

水溶性樹脂ワニスDを調製した。

【0076】水溶性樹脂ワニスE

攪拌機、冷却管、窒素ガス導入管を備えた四つ口フラスコに、平均分子量1000のポリエチレングリコール100部、およびイソホロンジイソシアネート44.4部を仕込み、窒素ガスを導入しながら100～105℃で6時間反応させ、次に鎖伸長剤として無水ピロメリット酸1モルとエチレングリコール2モルの反応物17.1部を加えて100～105℃で5時間反応させた。冷却後、ジエチレングリコールモノメチルエーテル110部、水253部、中和剤としてトリエチルアミン10.9部を加えて均一に攪拌した後、反応停止剤としてモノエタノールアミン6.1部を加え、30℃で1時間攪拌し、樹脂酸価34mgKOH/g、重量平均分子量8,000のポリウレタン樹脂を固形分として30%含む水溶性樹脂ワニスEを得た。

【0077】水溶性樹脂ワニスF

攪拌機、冷却管、窒素ガス導入管を備えた四つ口フラスコに、酢酸ブチル350部を仕込んで105℃に加熱し、窒素ガスを導入しながら、メタクリル酸95部、メチルメタクリレート65部、ステアシルメタクリレート40部、および開始剤として過酸化ベンゾイル5部の混合物を2時間かけて滴下し、更に同温度に保ちながら2時間共重合させた後、酢酸ブチルを留去して、重量平均分子量11,000、酸価310mgKOH/gのアクリル共重合体樹脂を得た。

【0078】このアクリル共重合体樹脂30部を、共重合体の中和量の100%に相当するアンモニアを溶解させたアンモニア水溶液70部に加熱溶解させて、樹脂固形分30%の水溶性樹脂ワニスFを調製した。

【0079】＜インクジェット記録液の製造＞表1に従い、顔料、水溶性樹脂ワニス、溶媒および消泡剤からなる練肉処方を攪拌混合した後、アイガーミル（ビーズミル型練肉機、アイガー社製）を用いて3時間かけて練肉し、さらにのぼし処方を添加混合して、インクジェット記録液A～Hを調製した。なお、水溶性樹脂ワニスG、

評価結果 A：濃度値が1.20を超えるもの

B：濃度値が1.15を超え1.20以下のもの

C：濃度値が1.10を超え1.15以下のもの

D：濃度値が1.10以下のもの

・乾燥性

評価方法 インクジェット記録液A～Hの印字直後、指触による指への記録液付着がなくなるまでの時間から乾燥性を評価した。

【0086】評価結果 A：2秒以内に乾燥する。

【0087】B：2秒を超えて5秒以内に乾燥する。

【0088】C：5秒を超えても乾燥しない。

【0089】・にじみ

評価方法 約0.3mmの細線を印字し、にじみによる太りを観察し、下記の基準に基づき評価した。

PG1y(E020)およびPGmBとは以下の材料をいう。

【0080】水溶性樹脂ワニスG

市販水溶性アクリル系共重合体樹脂ワニス（BYK-190、酸価10mgKOH/g、分子量29,000、固形分40%、ビッケミー社製）

PG1y(E020)=グリセリン4量体のエチレンオキサイド20モル付加物

PGmB=プロピレングリコールモノブチルエーテル＜インクジェット記録液の物性値測定＞インクジェット記録液A～Hの表面張力（表面張力計HLV-ST型、共和界面科学（株）製）、pH（pH計、ツインpHメーターB-212、（株）堀場製作所製）、粘度（B型粘度計、東京機械（株）製、25℃）を測定し、その結果を表1に示した。

【0081】＜解離性金属塩溶液の調製および紙への塗工方法＞0.1%、1.0%、2.5%、5.0%および10.0%のギ酸カルシウム水溶液、1.0%、2.5%、5.0%および10.0%の硫酸マグネシウム水溶液、5.0%の燐酸水素2ナトリウム水溶液および5.0%の炭酸ナトリウム水溶液を調製し、0.15mmのメーヤバーを用いて普通紙（Xerox L、富士ゼロックスオフィスサプライ（株）製）に塗工した。

【0082】＜インクジェット記録液の印字方法＞インクジェット記録液A～Hを、市販のインクジェットプリンター（MJ-830C、ビエゾタイプ、セイコーエプソン（株）製）を用いて、解離性金属塩溶液の未塗工ならびに塗工のXerox Lに印字した。

【0083】その印字物の印字濃度、乾燥性、にじみ、耐水性について下記の評価方法で評価し、その結果を表2に示した。

【0084】＜印字物の評価方法と評価結果＞

・印字濃度

評価方法 印字物のべた部の濃度をマクベス光濃度計RT-918で測定した。

【0085】

【0090】評価結果 A：にじみがなく、そのままの太さで印字できている。

【0091】B：部分的に太りがみられるが、2倍以上の太りは観察されない。

【0092】C：全体的に2倍以上の太りが観察される。

【0093】・耐水性

評価方法 印字の表面にスポイドで水を数滴滴下し、5秒後にティッシュペーパーで拭き取った時の、印字物の状態から耐水性を観察した。

【0094】評価結果 A：印字がにじまない。

【0095】B：印字はわずかにじむが、文字ははっきり判読できる

C：印字がにじんで、文字が判読しづらい。

【0096】D：印字がにじんで文字が判読できない。

【0097】なお、印字濃度、乾燥性、にじみおよび耐水性は、いずれもB評価以上が良好なレベルである。

【0098】

【表1】

表 1

インクジェット記録液		A	B	C	D	E	F	G	H
練 肉 処 方 (部)	顔料	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00
	水溶性樹脂ワニスA	6.00	-	-	-	-	-	-	6.00
	水溶性樹脂ワニスB	-	6.00	-	-	-	-	-	-
	水溶性樹脂ワニスC	-	-	6.00	-	-	-	-	-
	水溶性樹脂ワニスD	-	-	-	6.00	-	-	-	-
	水溶性樹脂ワニスE	-	-	-	-	6.00	-	-	-
	水溶性樹脂ワニスF	-	-	-	-	-	6.00	-	-
	水溶性樹脂ワニスG	-	-	-	-	-	-	4.50	-
	消泡剤	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
	イソプロパノール	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80
の ば し 処 方 (部)	水	27.19	27.19	27.19	27.19	27.19	28.69	27.19	27.19
	グリセリン	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	15.00
	ブチルカルビトール	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	-
	2-ビニルピロリドン	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	-
	PGly (BO20)	-	-	-	-	-	-	-	7.00
	PGmB	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	-
	トリエタノールアミン	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80
	水	33.20	33.20	33.20	33.20	33.20	33.20	33.20	37.20
	表面張力 (mN/m)	31	31	31	31	31	31	31	54
	pH	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
物 性 値	インク粘度 (mPa・s)	6	6	6	6	6	6	6	6

【0099】

【表2】

表 2

		実施例												比較例							
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6	7	8
普通紙	金属塩の種類	Ca(COO)2								MgSO4				Ca(COO)2							
	金属塩含浸量 (g/m ²)	0.2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1.0	2.0	0.2	0.5	1.0	2.0	-	0.02	2.0	2.0	-	2.0	2.0	2.0
インクジェット記録液		A	A	B	C	D	E	A	A	A	A	A	A	A	A	F	G	H	H	A	A
印字濃度		B	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	D	C	B	D	A	A	D	D
乾燥性		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C	C	A	A
にじみ		A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	C	B	A	C	C	A	B	B
耐水性		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	C	B	B	A	D	D

* 1 : NP = Na₂HPO₄* 2 : NC = Na₂CO₃

【0100】

【発明の効果】以上、実施例を挙げて具体的に示したように、本発明のインクジェット記録方法によるときは、

普通紙に対して顔料タイプのインクジェット記録液の高速印字を可能にし、高濃度でにじみがなく、さらに耐水性も良好な印字物を得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 仁木 泰光
大阪市西区江戸堀一丁目23番37号 サカタ
インクス株式会社内
(72)発明者 喜多 知浩
大阪市西区江戸堀一丁目23番37号 サカタ
インクス株式会社内
(72)発明者 橋本 有佳
大阪市西区江戸堀一丁目23番37号 サカタ
インクス株式会社内

Fターム(参考) 2C056 EA13 FC01 FC06
2C057 AF27 AH20
2H086 BA02 BA21 BA33 BA35 BA41
4J039 AB02 AD03 AD09 AD10 AD12
AD13 AD14 AE04 AE06 BA03
BA04 BA13 BA31 BA35 BA38
BA39 BC19 BC39 BC61 BE01
BE09 BE30 CA03 CA06 EA38
EA47 EA48 GA24